

## Preparations of monodispersed spherical oxide particles

**Publication number:** EP0688818

**Publication date:** 1995-12-27

**Inventor:** ANSELMANN RALF DR (DE); GRIESSMANN  
CARSTEN (DE); LOCH MANUELA (DE); MARQUARD  
KURT DR (DE)

**Applicant:** MERCK PATENT GMBH (DE)

**Classification:**






**- international:** C08K3/22; C08J3/21; C08K3/34; C08K3/36; C08K5/00;  
C08K9/08; C08L101/00; C09C1/00; C09C1/30;  
C09C1/36; C09C1/40; C09C3/10; C09C3/12; C08K3/00;  
C08J3/20; C08K5/00; C08K9/00; C08L101/00;  
C09C1/00; C09C1/28; C09C1/36; C09C1/40; C09C3/10;  
C09C3/12; (IPC1-7): C08K9/08; C08J3/20

**- European:** C08J3/21; C08K9/08; C09C1/00; C09C1/30;  
C09C1/36D; C09C1/40F; Y01N6/00





**Application number:** EP19950108704 19950607

**Priority number(s):** DE19944422118 19940624

**Also published as:**

 US6302926 (B1)  
 JP8027312 (A)  
 DE4422118 (A1)  
 EP0688818 (B1)  
 ES2131728T (T3)

**Cited documents:**

 EP0216278  
 WO9407945  
 WO9325611  
 EP0451504

**Report a data error here**

### Abstract of EP0688818

Prepn. (I) contg 70-95 wt% mono-disperse spherical oxide particles with dia(s) of 10 nm to 10  $\mu$ m (II) bonded together with 30-5 wt% of non-volatile binder (III), in the form of free-flowing powder consisting of agglomerated material with a particle dia of 1-500  $\mu$ m, are obtd by mixing the required amt of (II) and (III) with a solvent which is volatile at 0-120 degrees C and 1-0.1 bar, in a binder:solvent ratio of (1:1)-(1:100) by wt, and then removing the solvent by distn.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 688 818 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95108704.8**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08K 9/08, C08J 3/20**

22 Anmeldetag: **07.06.95**

30 Priorität: **24.06.94 DE 4422118**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.12.95 Patentblatt 95/52**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT**

71 Anmelder: **MERCK PATENT GmbH**  
**Frankfurter Strasse 250**  
**D-64293 Darmstadt (DE)**

72 Erfinder: **Anselmann, Ralf, Dr.**  
**Sudetenstrasse 43**  
**D-64839 Münster-Altheim (DE)**  
Erfinder: **Griessmann, Carsten**  
**Dieburger Strasse 79**  
**D-64846 Gross-Zimmern (DE)**  
Erfinder: **Loch, Manuela**  
**Bergerweg 23**  
**D-55627 Merxheim (DE)**  
Erfinder: **Marquard, Kurt, Dr.**  
**Am Bremelsberg 7**  
**64354 Reinheim (DE)**

54 **Präparationen von monodispersen kugelförmigen Oxidpartikeln**

57 Die Erfindung betrifft Präparationen von monodispersen kugelförmigen Oxidpartikeln in Form freifließender Pulver aus Agglomeraten, in denen die Partikel durch ein Bindemittel miteinander verbunden sind. Mit diesen Präparationen lassen sich die Oxidpartikel besonders leicht in Polymersysteme homogen dispergieren.

EP 0 688 818 A1

Die Erfindung betrifft Präparationen von monodispersen kugelförmigen Oxidpartikeln, mit denen es besonders leicht gelingt, die Oxidpartikel homogen in Polymersystemen zu dispergieren.

Kugelförmige Oxidpartikel, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Partikel, aber auch  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel, werden in vielfältiger Weise in technischen und wissenschaftlichen Anwendungen eingesetzt. Es ist bekannt, daß besonders vorteilhafte Anwendungseigenschaften dann resultieren, wenn diese Partikel in monodisperser Form vorliegen, also bei vorbestimmter Teilchengröße eine möglichst geringe und enge Teilchengrößenstreuung aufweisen. Eine wesentliche technische Anwendung von monodispersen kugelförmigen Oxidpartikeln ist beispielsweise der Einsatz als Füll- und Modifizierungsmittel in Polymermaterialien. Hierbei haben die Partikel vielfach nicht nur Ersatz- und Verdünnungsfunktion, sondern verleihen dem polymeren Matrix-Material erst bestimmte Eigenschaften oder Funktionen. So werden derartige Partikel als optische Diffusoren in Einbettmassen für Leuchtdioden oder als Wärmespannungen vermindernde Füllstoffe in transparenten Vergußmassen für sonstige optische, elektrooptische und optoelektronische Bauteile eingesetzt. In Kunststofffolien, etwa für magnetische Aufzeichnungsmittel, finden diese Partikel Anwendung zur Verbesserung der Gleiteigenschaften. Weiterhin können Sie als Opakifizierungsmittel in Dentalmassen dienen. Bezüglich derartiger Anwendungen, bei denen monodisperse kugelförmige Oxidpartikel aufgrund ihrer Monodispersität besonders vorteilhaft sind, sei beispielsweise auf die Patentdokumente WO 94/07 948, WO 93/25 611 und EP 0 236 945 A2 verwiesen.

Beim technischen Einsatz erfolgt die Einarbeitung dieser Oxidpartikel in polymere Bindemittelsysteme im allgemeinen nicht in Form der nativen Pulver. Dies liegt daran, daß die praktische Handhabung und insbesondere die Herstellung homogener agglomeratfreier und nicht sedimentierender Dispersionen der Oxidpartikelpulver mit den Polymersystemen vor allen Dingen für den Anwender schwierig ist. Die Oxidpartikel werden daher vorzugsweise in anwendungsspezifisch prädispergierter Form zur Verfügung gestellt, wodurch die spätere Einarbeitung in die vorgesehenen Polymersysteme erleichtert werden soll. Üblich sind beispielsweise Dispersionen in aliphatischen Alkoholen, Glykolen und Oligoglykolen. Gelegentlich dienen auch Bestandteile der polymeren Bindemittelsysteme, in die später eingearbeitet werden soll, als Dispergiermedium.

In derartigen Dispersionen neigen allerdings die Oxidpartikel zur Sedimentation, insbesondere bei längerer Lagerung. Es hat sich gezeigt, daß gerade bei hoch monodispersen kugelförmigen Oxidpartikeln Sedimente mit hoch geordneten

Strukturen entstehen, die in etwa dichtesten Kugelpackungen gleichen. Derartige Sedimente lassen sich nur sehr schwer wieder redispersieren, wobei es kaum gelingt, den ursprünglichen Zustand einer homogenen agglomeratfreien Dispersion wieder zu erreichen.

Ein weiterer Nachteil des Einsatzes der Oxidpartikel in prädispergierter Form ist, daß bei einem Oxidpartikelgehalt von in aller Regel nicht mehr als 50 Gew.-% nicht unerhebliche Mengen an Dispergiermedium in das Polymersystem mitgebracht werden. Hierbei sind Kompatibilitätsprobleme zu beachten und in jedem Fall sind die Rezepturen entsprechend anzupassen.

Es bestand daher die Aufgabe, monodisperse kugelförmige Oxidpartikel in einer solchen Form bereitzustellen, die selbst stabil ist und mit der sich die Partikel problemlos homogen in Polymersystemen einarbeiten lassen, ohne dabei unerwünschte Mengen an weiteren Hilfsstoffen mitzubringen.

Es wurde nun gefunden, daß Präparationen von monodispersen kugelförmigen Oxidpartikeln mit Partikeldurchmesser zwischen 10 nm und 10 µm und einem im wesentlichen nichtflüchtigen Bindemittel in Form eines freifließenden Pulvers aus Agglomeraten mit Durchmesser zwischen 1 µm und 500 µm, in denen 70 bis 95 Gew.-% Oxidpartikel und 30 bis 5 Gew.-% Bindemittel vorliegen, diese Anforderungen vorzüglich erfüllen. Derartige Präparationen lassen sich etwa in der Weise erhalten, daß man die Oxidpartikel mit dem Bindemittel im entsprechenden Verhältnis zusammen mit einem bei Temperaturen zwischen 0 und 120 °C und einem Druck zwischen 1 und 0,1 barflüchtigen Lösungsmittel homogen vermischt, wobei Bindemittel und Lösungsmittel im Massenverhältnis 1:1 bis 1:100 vorliegen, und dann aus der erhaltenen Suspension bzw. Dispersion das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Gegenstand der Erfindung sind daher wie vorstehend charakterisierte Präparationen von monodispersen kugelförmigen Oxidpartikeln.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von derartigen Präparationen, bei denen man 70 bis 95 Gew.-% monodisperse kugelförmige Oxidpartikel mit Partikeldurchmesser zwischen 10 nm und 10 µm mit 30 bis 5 Gew.-% eines im wesentlichen nichtflüchtigen Bindemittels zusammen mit einem bei erhöhter Temperatur und/oder reduziertem Druck flüchtigen Lösungsmittel homogen vermischt, wobei Bindemittel und Lösungsmittel im Massenverhältnis 1:1 bis 1:100 vorliegen, und dann aus der erhaltenen Suspension bzw. Dispersion das Lösungsmittel destillativ entfernt, wobei man ein freifließendes Pulver aus Agglomeraten mit Durchmesser zwischen 1 µm und 500 µm erhält.

Für die erfindungsgemäßen Präparationen sind im Prinzip alle monodispersen kugelförmigen Oxidpartikel geeignet, deren Partikeldurchmesser im Bereich zwischen 10 nm und 10 µm liegt. Der Begriff monodispers ist so zu verstehen, daß die Partikel eines bestimmten Durchmessers eine möglichst geringe, in einem sehr engen Bereich liegende Teilchengrößenstreuung aufweisen. Bevorzugt sind monodisperse kugelförmige Oxidpartikel mit einer Standardabweichung der Teilchendurchmesser von weniger als 10 % und insbesondere weniger als 5 %. Vorzugsweise liegen die Partikelgrößen im Bereich zwischen 100 nm und 1 µm, insbesondere zwischen 250 nm und 500 nm. Als Grundmaterialien der Partikel kommen im Prinzip alle üblichen festen Oxide bzw. oxidischen Materialien, wie insbesondere Metalloxide in Frage. Bevorzugt sind Oxidpartikel, die aus SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder entsprechenden Mischoxiden bestehen. Besonders bevorzugt sind Partikel aus SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>, insbesondere aber aus SiO<sub>2</sub>. Die Art ihrer Herstellung ist an sich beliebig, sofern die Partikel monodispers und kugelförmig und vorzugsweise desweiteren kompakt und unporös sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden monodispersen kugelförmigen Oxidpartikel sind an sich aus dem Stand der Technik bekannt. Besonders geeignet sind Oxidpartikel, die sich durch hydrolytische Polykondensation aus Alkoholatverbindungen entsprechender Elemente erhalten lassen und dabei in Form monodisperser kompakter kugelförmiger Partikel anfallen. Die grundlegenden Reaktionsbedingungen zur Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln durch hydrolytische Polykondensation sind beispielsweise aus den Publikationen W. Stöber et al. in J. Colloid and Interface Science 26, 62 (1968) und 30, 5168 (1969) sowie dem US-Patent 3,634,588 zu entnehmen. Nach dieser Methode können auch andere Partikel, wie z.B. TiO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub> hergestellt werden. Für die Herstellung von hochmonodispersen unporösen kugelförmigen SiO<sub>2</sub>-Partikeln, die eine Standardabweichung von nicht mehr als 5 % aufweisen, wird auf EP 0 216 278 hingewiesen, die ein entsprechend abgestelltes Herstellungsverfahren auf Basis von hydrolytischer Polykondensation offenbart. Kern des Verfahrens, das für die Herstellung der Partikel gemäß vorliegender Erfindung besonders bevorzugt wird, ist eine zweistufige Vorgehensweise. Hierbei wird zunächst durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in wäßrig-alkoholisch-ammoniakalischem Medium ein Sol bzw. eine Suspension von Primärteilchen gebildet, die man daran anschließend durch dosierte Zugabe von weiterem Tetraalkoxysilan auf die gewünschte Endgröße bringt. Das Verfahren gemäß EP 0 216 278 ist ohne weiteres und mit gleichem Ergebnis auf andere Oxide und auch auf Mischoxidsysteme übertrag-

bar. Ein sinngemäßes Verfahren zur Herstellung verschiedener Metalloxide in Form sphärischer Partikel mit enger Teilchengrößenverteilung ist EP 0 275 688 zu entnehmen. Weiterhin ist ein entsprechendes Zweistufenverfahren zur Herstellung unterschiedlicher Metalloxide und auch Mischoxide, die darüber hinaus an der Oberfläche noch glykolische Gruppen chemisch gebunden haben, in EP 0 391 447 beschrieben.

Eine für den jeweiligen Anwendungszweck gegebenenfalls vorteilhafte organische Modifizierung der Partikel an der Oberfläche kann in völliger Übereinstimmung mit Methoden vorgenommen werden, wie sie für die Herstellung von als chromatographische Sorbentien gebräuchlichen Kieselgelen bekannt sind. Gängige Modifizierungsmittel sind Organotrialkoxysilane, wie z.B. Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan, Mono- oder Polyfluoroalkyltriethoxysilan oder auch Silane mit funktionalisierten Organogruppen, die eine spätere weitere Modifizierung durch kovalente Bindungsknüpfung in bekannter Weise ermöglichen. Im letzteren Fall sind solche Organotrialkoxysilane im Hinblick auf den erfindungsgemäßen Einsatz der Partikel als Füllstoffe in polymeren oder polymerisierbaren Systemen bevorzugt, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, mit denen sich eine kovalente Einbindung in das Polymermaterial erreichen läßt. Beispiele hierfür sind Trimethoxyvinylsilan, Triethoxyvinylsilan und 3-Glycidoxypentyltrimethoxysilan, 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, [2-(3,4-Epoxy-4-methylcyclohexyl)-propyl]-methyldiethoxysilan sowie Silane mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Epoxy- und Carbonsäureestergruppen tragenden organischen Resten. Selbstverständlich kann diese organische Modifizierung völlig analog auch bei anderen Oxiden als SiO<sub>2</sub> und/oder mit entsprechenden Organoalkoxiden andere Elemente vorgenommen werden. Im Falle einer Oberflächenmodifizierung der Partikel durch kovalent gebundene organische Gruppen werden die Eigenschaften der Teilchen, insbesondere hinsichtlich Kugelform und Monodispersität nicht beeinflußt, während die vorteilhaften Eigenschaften, die mit einer derartigen Modifizierung einhergehen, wahrgenommen werden können.

Die erfindungsgemäßen Präparationen der monodispersen kugelförmigen Oxidpartikel liegen in Form eines freifließenden Pulvers vor. Dieses wird gebildet von Agglomeraten der Oxidpartikel, deren Durchmesser zwischen 1 µm und 500 µm liegt. Die Größe der Agglomerate wird im jeweiligen Fall von der Größe der Primärpartikel sowie der Herstellungsweise bestimmt. Vorzugsweise liegt die Größe der Agglomerate zwischen 10 µm und 300 µm, insbesondere um ca. 100 µm. In diesen Agglomeraten sind die Oxidpartikel durch ein Bindemittel miteinander verbunden, wobei 70 bis 95

Gew.-% Oxidpartikel und 30 bis 5 Gew.-% Bindemittel vorliegen. Vorzugsweise liegen in den Agglomeraten 90 bis 95 Gew.-% Oxidpartikel und 10 bis 5 Gew.-% Bindemittel vor. Der Begriff Bindemittel ist im weitesten Sinne zu verstehen und ist nur der Einschränkung unterworfen, daß das Bindemittel im Hinblick auf die Herstellungsweise der erfindungsgemäßen Präparationen im wesentlichen nichtflüchtig ist bzw. aus im wesentlichen nichtflüchtigen Bestandteilen zusammengesetzt ist. Als Bindemittel entsprechend geeignete Substanzen bzw. Substanzgemische sind beispielsweise solche anzusehen, die bei Temperaturen zwischen 0 und 120 °C und einem Druck zwischen 1 und 0,1 bar nichtflüchtig sind. Entsprechende Bindemittel im engeren Sinne sind etwa die aus der Kunststoff- und Lackindustrie bekannten und üblichen Harze, Kunstharze, Monomere, Oligomere, Polymere, Copolymere und polymerisierbaren Systeme. Typische Bindemittel dieser Art basieren auf Polyolefinen, Polyacrylaten, Vinylpolymeren, Polyamiden, Polysiloxanen, Polyester, Polyethern, Polyurethanen und Epoxidharzsystemen. Als Bindemittel im weiteren Sinne gelten auch Öle, Fette und Wachse, etwa auf Paraffinbasis, hochsiedende Glykole, Oligoglykole und Polyglykole sowie deren Ester- und Etherderivate.

Bevorzugt sind jeweils solche Bindemittel, denen im Hinblick auf den späteren Einsatz der erfindungsgemäßen Präparationen etwa als Füllmittel in Polymermaterialien eine besondere Kompatibilität oder gar Affinität zu entsprechenden Materialien und Systemen zukommt. So ist es zweckmäßig, die Polymersysteme selbst bzw. Bestandteile hieraus, in denen die Oxidpartikel zum Einsatz gelangen sollen, als Bindemittel für die erfindungsgemäßen Präparationen auszuwählen. Epoxidharzsysteme, etwa für Vergußmassen von Leuchtdioden, bzw. deren Komponenten eignen sich demnach vorzüglich als Bindemittel für erfindungsgemäße Präparationen von monodispersen kugelförmigen Oxidpartikeln, die als optische Diffusoren dienen sollen. Monomere oder oligomere Polyesterrohstoffe sowie Glykole und Oligoglykole eignen sich besonders als Bindemittel, wenn die Oxidpartikel in Polyesterrohstoffe für die Folienherstellung eingearbeitet werden sollen. Insgesamt kann es sehr vorteilhaft sein auf durchgängige Kompatibilität bzw. Affinität, beginnend bei einer etwaigen Oberflächenmodifizierung der Oxidpartikel über die Auswahl des Bindemittels bis hin zum Polymersystem des Einsatzes, zu achten. Die Möglichkeit der kovalenten Bindungsknüpfung über entsprechende reaktive Gruppen tragende Silanisierungsmittel für die Oberflächenmodifizierung der Oxidpartikel zum Bindemittel und von dort aus weiter zum polymeren Matrixmaterial, ist hierbei besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Präparationen der monodispersen kugelförmigen Oxidpartikel mit dem Bindemittel sind beispielsweise erhältlich, in dem man die Oxidpartikel im entsprechenden Verhältnis mit dem Bindemittel und weiterhin einem bei erhöhter Temperatur, etwa zwischen 0 und 120 °C, und/oder reduziertem Druck, etwa zwischen 1 und 0,1 bar, flüchtigen Lösungsmittel vermischt und dann aus der erhaltenen Suspension bzw. Dispersion das Lösungsmittel destillativ entfernt. Hierbei erhält man die erfindungsgemäßen Präparationen in Form von freifließenden Pulvern aus Agglomeraten mit Durchmesser zwischen 1 µm und 500 µm. Bei dem Mischungsvorgang wählt man zweckmäßigerweise das Massenverhältnis von Bindemittel zu Lösungsmittel im Bereich 1:1 bis 1:100. Ein hoher Anteil von Lösungsmittel ist insbesondere dann notwendig, wenn im Verhältnis zum Anteil an Oxidpartikel nur sehr wenig Bindemittel, z.B. 5 bis 10 Gew.-%, eingesetzt werden soll, damit eine vollständige Benetzung und Impregnierung der Partikel mit dem Bindemittel erreicht wird. Als Lösungsmittel eignen sich alle üblichen organischen Lösungsmittel aber auch Wasser, sofern diese im Einzelfall geeignet sind, das jeweilige Bindemittel ausreichend zu lösen oder zu dispergieren. Als organische Lösungsmittel kommen in Frage Methanol, Ethanol, Aceton, Ether, Essigester, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan und Hexan, Petroläther, Benzol, Toluol, Xylol und Gemische dieser Lösungsmittel.

Der Mischungsvorgang erfolgt zweckmäßigerweise in der Form, daß man die Oxidpartikel in einem Gemisch aus Bindemittel und Lösungsmittel dispergiert. Es kann auch günstig sein, daß man die Partikel zuerst in dem Lösungsmittel suspendiert und dann das Bindemittel eindispersiert. Diese Vorgehensweise ist insbesondere bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel von Vorteil. Der Mischvorgang erfolgt in gebräuchlichen handelsüblichen Mischapparaturen bzw. Homogenisatoren geeigneter Kapazität.

Hat man eine homogene Dispersion von Oxidpartikel, Lösungsmittel und Bindemittel erhalten, so wird hieraus das Lösungsmittel destillativ entfernt. Dies kann zweckmäßigerweise durch destillative Trocknung am Rotationsverdampfer, durch Dünnschichtverdampfung oder durch Sprühtrocknung erfolgen. Hierfür geeignete Apparaturen sind dem Fachmann bekannt und allgemein gebräuchlich. Zum Schluß kann die so gewonnene erfindungsgemäße Präparation im Bedarfsfalle noch zerkleinert und zum Erreichen einer einheitlichen Agglomeratpartikelgröße gesiebt bzw. klassiert werden.

In den erfindungsgemäßen Präparationen liegen die monodispersen kugelförmigen Oxidpartikel mit dem Bindemittel umhüllt und miteinander zu den Agglomeratpartikeln verbunden vor.

Gegenüber den Oxidpartikelpulvern als solchen bzw. daraus hergestellten flüssigen Dispersionen besitzen die erfindungsgemäßen Präparationen überraschende vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die Einarbeitung der Partikel in Polymersysteme. Zum einen sind die Präparationen bei Lagerung auch über längere Zeiträume hinweg, keinen Veränderungen bezüglich Zusammensetzung und Konstitution unterworfen. Entmischungs- und Sedimentationsvorgänge, wie sie bei üblichen flüssigen Dispersionen der Oxidpartikel beobachtet werden, können nicht auftreten. Dementsprechend sind Vorbehandlungsmaßnahmen vor dem bestimmungsgemäßen Einsatz, wie etwa Redispergieren und Homogenisieren nicht erforderlich. Zum anderen hat sich herausgestellt, daß sich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Präparationen die monodispersen kugelförmigen Oxidpartikel sehr leicht in Polymersysteme aber auch beliebige andere Zubereitungen einarbeiten lassen. Hierbei lassen sich die Oxidpartikel ohne weiters homogen in den Matrixmaterialien verteilen. Die Oxidpartikel-Bindemittel-Agglomerate zerfallen problemlos und vollständig in die Einzelpartikel. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Oxidpartikel in den Agglomeraten aufgrund ihrer Umhüllung mit dem Bindemittel sozusagen bereits in vordispersierter Form vorliegen. Der bekanntermaßen schwierige Vorgang der Benetzung und Verbindung der unbehandelten Oxidpartikel mit dem organischen Medium fällt hier weg. Der Vorgang der homogenen Dispergierung der Oxidpartikel in der Polymermatrix ist dann besonders effektiv, wenn es sich bei dem Bindemittel der erfindungsgemäßen Präparation um dasselbe, ein gleichartiges oder ein mit dem Polymersystem kompatibles Material handelt. Bei dem vergleichsweise geringen Gehalt der Präparation an Bindemittel ist darüber hinaus der Eintrag in das Polymersystem weitestgehend unkritisch; entsprechende Rezepturveränderungen bzw. Anpassungen sind nicht erforderlich oder problemlos.

Insgesamt sind Lagerung und Handhabung der erfindungsgemäßen Präparationen in Form freifließender Pulver problemlos und anwenderfreundlich.

#### **Beispiel 1**

In einem Labordispersgator (Ultraturax) werden 700 g eines monodispersen sphärischen Kieselgels von 1 µm Korngröße (hergestellt nach EP 0 216 278), das durch Behandlung mit einem Epoxy-funktionalisiertem Silan eine Oberflächenbelegung mit Epoxygruppen aufweist (Monospher® 1000 E, Fa. E. Merck, Darmstadt) in 3,5 l Wasser dispergiert. In diese Dispersion werden dann 300 g einer Epoxidharz-Härterkomponente (Araldit MY 790) 2 Stunden lang eindispersiert. Die Aufnahme des Harzes wird

durch die chemisch verwandte Oberflächenbelegung des Kieselgels bewirkt.

Die Dispersion wird unter Standardbedingungen der Sprühtrocknung unterzogen. Nach weiterer Trocknung des Produktes im Vakuum bei 75 °C über 15 Stunden und Passieren durch ein Sieb mit 300 µm Maschenweite erhält man ein freifließendes Pulver.

Eine Probe des Produktes wird auf einem Objektträger mit Epoxidharz verrieben. Unter dem Mikroskop zeigt sich eine gleichmäßige agglomeratfreie Verteilung der Kieselgelpartikel in dem Harz.

#### **Beispiel 2**

300 g einer Epoxidharz-Härterkomponente (Araldit MY 790) werden in 1200 g Aceton gelöst. Unter Rühren werden 700 g eines Epoxy-funktionalisierten monodispersen sphärischen Kieselgels von 1 µm Korngröße (Monospher® 1000 E, Fa. E. Merck, Darmstadt) eingetragen und das Reaktionsgefäß 1 Stunde lang im Ultraschallbad behandelt.

Aus der so erhaltenen Dispersion wird das Aceton am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt dann 15 Stunden bei 75 °C im Vakuum getrocknet. Durch Passieren durch ein 300 µm Sieb erhält man das Produkt in Form eines freifließenden Pulvers.

#### **Beispiel 3**

600 g eines monodispersen sphärischen Kieselgels mit 250 nm Korngröße (hergestellt nach EP 0 216 278) werden in 1750 ml Ethanol dispergiert. In dieser Dispersion werden dann unter intensivem Rühren 275 g Ethylenglycol gelöst. Aus der Dispersion wird am Rotationsverdampfer oder am Dünnschichtverdampfer das Ethanol abgezogen. Nach Trocknung und Sieben erfolgen wie in den vorstehenden Beispielen.

#### **Beispiel 4**

100 g eines monodispersen sphärischen Kieselgels mit 500 nm Korngröße (hergestellt nach EP 0 216 278) werden in eine Lösung aus 176 g Polyethylenglykoldimethylether 500 und 2,1 l Wasser dispergiert. Aus der Dispersion wird das Wasser am Dünnschichtverdampfer entfernt. Nach Trocknung und Sieben erfolgen wie in den vorstehenden Beispielen.

#### **Beispiel 5**

600 g eines monodispersen sphärischen Kieselgels von 100 nm Korngröße (hergestellt nach EP 0 216 278), das durch Behandlung mit einem Methylmethacrylat-funktionalisiertem Silan eine Ober-

flächenbelegung mit Methylmethacrylatgruppen aufweist, werden in einer Mischung aus 1500 g Essigsäureethylester und 32 g eines Acrylatharzes dispergiert. Aus der Dispersion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Nachtrocknung und Sieben erfolgen wie in den vorstehenden Beispielen.

#### Patentansprüche

1. Präparationen von monodispersen kugelförmigen Oxidpartikeln mit Partikeldurchmesser zwischen 10 nm und 10 µm und einem im wesentlichen nichtflüchtigen Bindemittel in Form eines freifließenden Pulvers aus Agglomeraten mit Durchmesser zwischen 1 µm und 500 µm, in denen die Partikel durch das Bindemittel miteinander verbunden sind und in denen 70 bis 95 Gew.-% Oxidpartikel und 30 bis 5 Gew.-% Bindemittel vorliegen, erhältlich dadurch, daß man die Oxidpartikel mit dem Bindemittel im entsprechenden Verhältnis zusammen mit einem bei Temperaturen zwischen 0 und 120 °C und einem Druck zwischen 1 und 0,1 bar flüchtigen Lösungsmittel homogen vermischt, wobei Bindemittel und Lösungsmittel im Massenverhältnis 1:1 bis 1:100 vorliegen, und dann aus der erhaltenen Suspension bzw. Dispersion das Lösungsmittel destillativ entfernt.
2. Präparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidpartikel aus SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder entsprechenden Mischoxiden bestehen,
3. Präparationen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidpartikel durch hydrolytische Polykondensationen von Alkoxiden erhalten sind.
4. Präparationen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidpartikel eine Oberflächenmodifizierung durch kovalent gebundene organische Gruppen aufweisen.
5. Präparationen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein lösliches Polymer oder ein polymerisierbares System ist,
6. Verfahren zur Herstellung von Präparationen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man 70 bis 95 Gew.-% monodisperse kugelförmige Oxidpartikel mit Partikeldurchmesser zwischen 10 nm und 10 µm mit 30 bis 5 Gew.-% eines im wesentlichen nichtflüchtigen Bindemittels zusammen mit einem bei erhöhter Temperatur und/oder redu-

ziertem Druck flüchtigen Lösungsmittel homogen vermischt, wobei Bindemittel und Lösungsmittel im Massenverhältnis 1:1 bis 1:100 vorliegen, und dann aus der erhaltenen Suspension bzw. Dispersion das Lösungsmittel destillativ entfernt, wobei man ein freifließendes Pulver aus Agglomeraten mit Durchmesser zwischen 1 µm und 500 µm erhält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Partikel in einem Gemisch aus Bindemittel und Lösungsmittel dispergiert.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Partikel zunächst in dem Lösungsmittel suspendiert und dann das Bindemittel eindispergiert.
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Lösungsmittel durch destillative Trocknung am Rotationsverdampfer, durch Dünnschichtverdampfung oder durch Sprühtrocknung entfernt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 8704

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 216 278 (MERCK PATENT GMBH) 1.April 1987 * Anspruch 1 *	1-3	C08K9/08 C08J3/20
A	WO-A-94 07945 (HOECHST AG ;MERCK PATENT GMBH (DE); DALLMANN HERRMANN (DE); KINKEL) 14.April 1994 * Seite 7, Zeile 31 - Seite 8, Zeile 2 * * Anspruch 1 *	1	
A	WO-A-93 25611 (MERCK PATENT GMBH ;SIEMENS AG (DE); POHL LUDWIG (DE); MARQUARD KUR) 23.Dezember 1993 * Seite 17 - Seite 18; Beispiel 6 * * Anspruch 1 *	1-3	
A	EP-A-0 451 504 (MERCK PATENT GMBH) 16.Oktober 1991 * Ansprüche 1-5 *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08K C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2.Oktober 1995	Prüfer Siemens, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	